

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-019129

(43)Date of publication of application : 28.01.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/008

G03F 7/004

G03F 7/038

H05K 3/18

(21)Application number : 04-171126

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.1992

(72)Inventor : ABE KIMIHIRO
IKEDA AKIHIKO
KATAYOSE TERUO

(54) NEW PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve alkali resistance and chemical resistance by incorporating a polyphenylene ether resin containing unsatd. groups and a compd. having azide groups in the molecule.

CONSTITUTION: A polyphenylene ether resin containing unsatd. groups and a compd. having at least two azide groups in the molecule are used. The polyphenylene ether resin containing unsatd. groups is obtd. by introducing functional groups containing carbon-carbon double bonds and/or carbon-carbon triple bonds as side chains to polyphenylene ethers. Other photopolymn. initiator or sensitizer may be used with above compds., or such a compd. which can be polymerized with the photopolymn. initiator may be used. This compsn. is used in a liquid state (liquid resist) by using a solvent or in a state of a photopolymerizable layer (dry film state) by coating a supporting body and drying. Thus, the compsn. has good image forming property without giving thermal damage to the surface, and especially, shows excellent resistance against a plating liquid in an electroless plating process.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) A photopolymerization nature constituent containing polyphenylene ether resin containing an unsaturation group and a compound which has at least two azido groups in the (b) molecule.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]About a photopolymerization nature constituent, this invention will be used for printed-circuit-board material and a surface-protection film, and interlayer insulation film material, if it says in more detail, it is excellent in especially alkali resistance, chemical resistance, and heat resistance, and relates to the photopolymerization nature constituent which gives a low dielectric constant material.

[0002]

[Description of the Prior Art]Now, it is divided roughly into the following three things as a manufacturing method of a printed circuit board. Namely, a subtractive process which forms the predetermined circuit by etching etc. by using as a protective film the resist image formed on copper clad laminate, They are a fully-additive process which forms a resist image on an insulating substrate, performs non-electrolytic copper plating and forms the predetermined circuit, and a semiadditive process which is the interim techniques of both. Although the subtractive process is making the mainstream in these now, The densification of wiring and a demand of high-reliability increase, it has the fault that through hole plating of a high aspect ratio hole, a byway hole, etc. is still more difficult, and the fully-additive process and the semiadditive process have attracted attention also from a manufacturing process being still more complicated for a long time. On the other hand, according to each method, a variety of photo-curing resist materials are developed, and various characteristics as an object for printed circuit board manufacture are demanded. As these various characteristics, sensitivity and the lithography characteristic of resolution have been a technical problem with important alkali resistance, chemical resistance, and permanent resist characteristic from the first.

[0003]The photoresist resist used for an additive process process does not have sufficient performance conventionally, The float from the substrate of a resist image and peeling arise during electroless deposition, or there is no prolonged preservation stability after plating, there is a problem which a crack and an insulating fall produce, and use cannot be borne. In order to cope with these problems, the photoresist constituent which consists of polyphenylene ether resin containing an unsaturation group and a photopolymerization nature compound in JP,2-264257,A is indicated, but. Bridge construction by the polyphenylene-ether-resin comrade containing the unsaturation group at the time of an optical exposure is not enough, and cannot fully be pulling out alkali resistance and chemical resistance.

[0004]On the other hand, the damage to the substrate by heat curing caused deterioration of quality, and surface-protection films and interlayer insulation films, such as a solder resist, had become a problem. With the epoxy resin, a lower dielectric constant was not obtained but it had become the hindrance of improved efficiency again.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Thus, in the manufacturing process by an additive process, the photoresist resist excellent in alkali resistance and chemical resistance with sufficient heat resistance is called for. As permanent protective films, such as a solder resist, the so-called fitness of heat resistance, chemical resistance, and dielectric characteristics is called for, without doing damage to a substrate by heat cure.

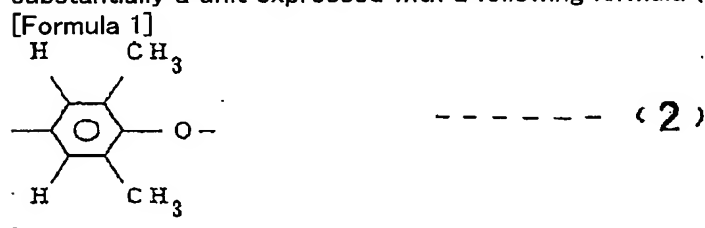
[0006]

[Means for Solving the Problem]As a result of repeating examination wholeheartedly that the above-

mentioned problem should be solved, a photopolymerization nature constituent which has outstanding alkali resistance, chemical resistance, heat resistance, and lower dielectric constant was found out without doing thermally damaging, and it resulted in this invention. That is, this invention is a photopolymerization nature constituent containing polyphenylene ether resin containing (a) unsaturation group and a compound which has at least two azido groups in the (b) molecule. [0007] Hereafter, this invention is explained in detail. Polyphenylene ether resin containing an unsaturation group used for this invention introduces a functional group which includes a carbon-carbon double bond and/or a carbon-carbon triple bond as a side chain to polyphenylene ether as indicated by JP,4-8805,A.

[0008] It is resin which consists of a resultant of alkenyl halide of polyphenylene ether resin and a general formula (3), and/or alkynyl halide of a general formula (4) expressed with the following general formula (1), for example as the suitable example, and is Q. $- [J-H]_m$ (1)

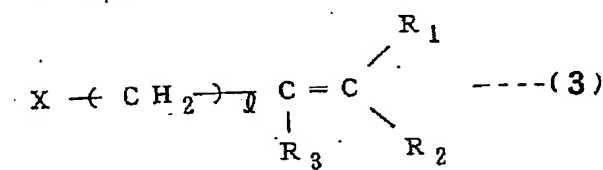
[m is an integer of 1-6 among a formula, and J is a polyphenylene ether chain which comprises substantially a unit expressed with a following formula (2), [0009]



[0010] Q expressing a hydrogen atom, when m is 1, and having 2-6 phenolic hydroxyl groups in a monad, when m is two or more — the ortho position and the para position of a phenolic hydroxyl group — a polymerization — the residue of a polyfunctional phenolic compound which has an inertness substituent is expressed.]

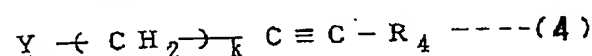
[0011]

[Formula 2]



[0012]

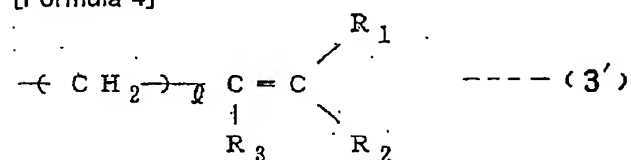
[Formula 3]



[0013] the inside of a formula, l, and k — each — it is an integer of 1-4 independently — X and Y — each — independent — chlorine. Are bromine or iodine and respectively $R_1 - R_4$ independently Hydrogen, They are a methyl group or an ethyl group. The resin which the alkenyl group and/or alkynyl group of X and/or Y, the following (3'), and (4') a formula have combined with polyphenylene ether resin respectively in share can be mentioned.

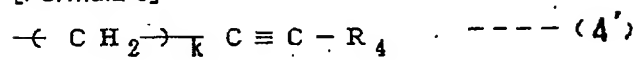
[0014]

[Formula 4]



[0015]

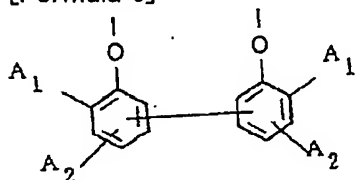
[Formula 5]



[0016]Explanation of polyphenylene ether resin of a general formula (1) will mention the compound group expressed with four sorts of general formulas as follows as a typical example of Q.

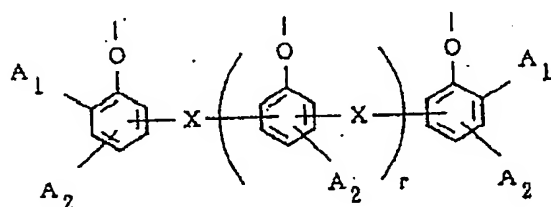
[0017]

[Formula 6]



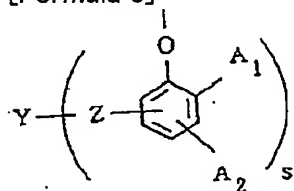
[0018]

[Formula 7]



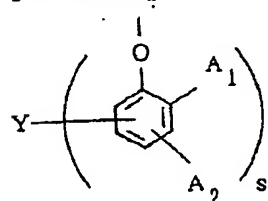
[0019]

[Formula 8]



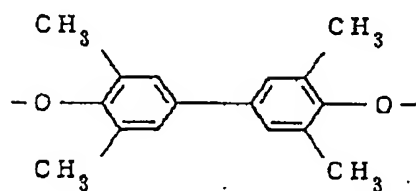
[0020]

[Formula 9]



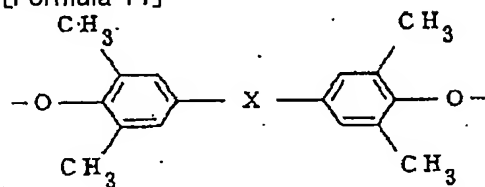
[0021][A₁ and A₂ express the straight-chain-shape alkyl group of the same or different carbon numbers 1-4 among a formula, X Aliphatic hydrocarbon residue and those substituted derivatives, aralkyl groups, and those substituted derivatives, Express oxygen, sulfur, a sulfonyl group, and a carbonyl group, and Y Aliphatic hydrocarbon residue and those substituted derivatives, Aromatic hydrocarbon residue and those substituted derivatives, aralkyl groups, and those substituted derivatives are expressed, Two phenyl groups which Z expressed oxygen, sulfur, the sulfonyl group, and the carbonyl group, and were coupled directly with A₂, All the connecting positions of A₂, X and A₂, Y and A₂, and Z show the ortho position and the para position of a phenolic hydroxyl group, and, as for r, 0-4s express the integer of 2-6.]As an example, [0022]

[Formula 10]



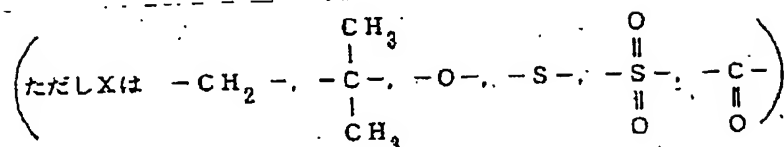
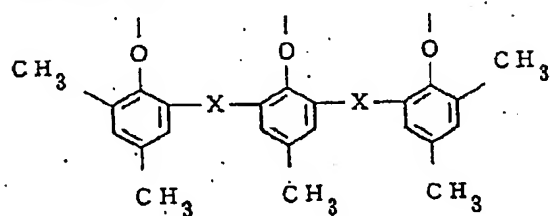
[0023]

[Formula 11]



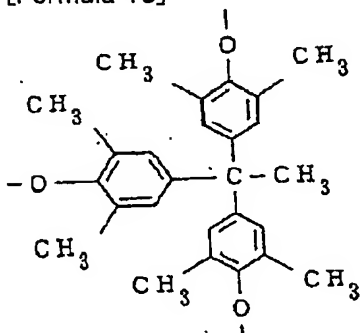
[0024]

[Formula 12]



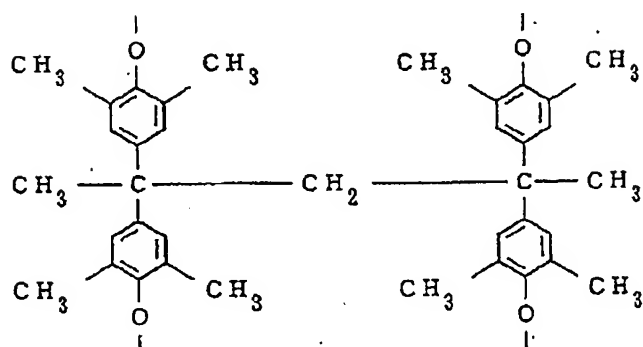
[0025]

[Formula 13]



[0026]

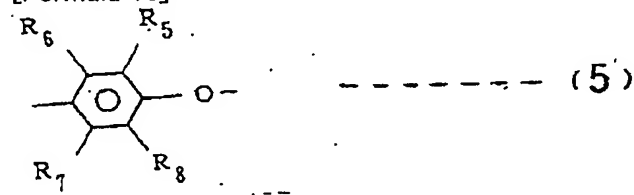
[Formula 14]



[0027] There is **. In the polyphenylene ether chain expressed with J in a general formula (1), unless the heat resistance of this polyphenylene ether resin and thermal stability are reduced, a kind or two sorts or more in the unit or end group stated to (i) - (iv) below may be contained.

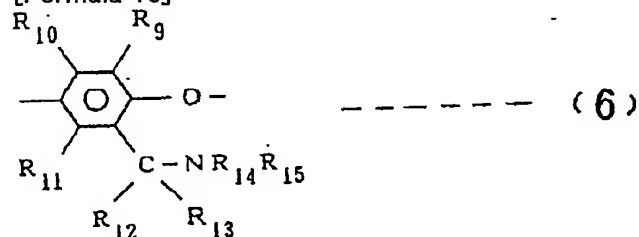
[0028] (i) It is a unit expressed with the following general formula (5), and they are things other than a general formula (2), [0029]

[Formula 15]



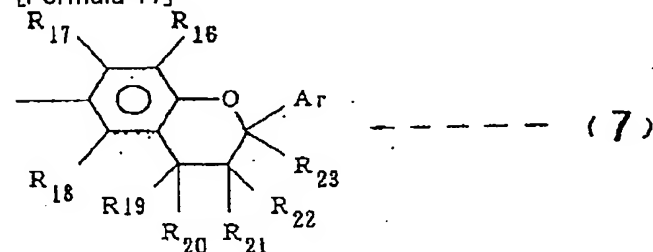
[0030] [R₅ - R₈ express hydrogen, an alkyl group, a substituted alkyl group, an aryl group, and a substitution aryl group independently respectively among a formula.](ii) A unit expressed with the following general formula (6), [0031]

[Formula 16]



[0032] [R₉ - R₁₅ express hydrogen, an alkyl group, a substituted alkyl group, an aryl group, and a substitution aryl group independently respectively among a formula, and R₁₄ and R₁₅ are not hydrogen simultaneously.](iii) The end group expressed with the following general formula (7), [0033]

[Formula 17]

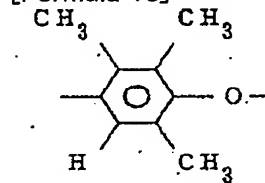


[0034] [Respectively R₁₆ - R₂₀ independently among a formula Hydrogen, an alkyl group, A substituted

alkyl group, an aryl group, and a substitution aryl group are expressed, R_{21} and R_{23} express hydrogen, an alkyl group, a substituted alkyl group, an alkenyl group, a substitution alkenyl group, an aryl group, and a substitution aryl group independently respectively, and Ar expresses an aryl group and a substitution aryl group.](iv) The above-mentioned formula (2) and general formula (5) A unit or an end group produced by making carry out the graft polymerization of the polymerization nature monomer with unsaturated bonds, such as styrene and methyl methacrylate, to a unit or an end group of - (7).

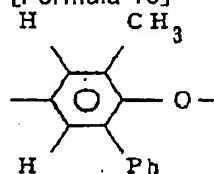
[0035]As the example of a unit of a general formula (5), [0036]

[Formula 18]



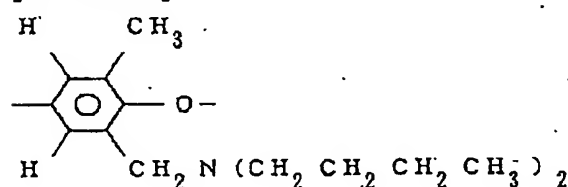
[0037]

[Formula 19]



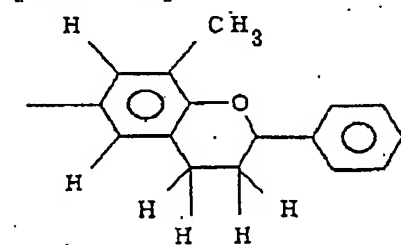
[0038]** is mentioned. As the example of a unit of a general formula (6), [0039]

[Formula 20]



[0040]** is mentioned. As the example of the end group of a general formula (7), [0041]

[Formula 21]



[0042]** is mentioned. Next, if the concrete example of alkenyl halide expressed with said general formula (3) is given, An allyl chloride, an allyl star's picture, allyl iodide, a 4-bromo-1-butene, A transformer and/or a ****- 1-bromo-2-butene, a transformer, and/or a ****- 1-chloro-2-butene, There are a 1-chloro-2-methyl-2-propene, 5-bromo-1-pentene, a 4-bromo-2-methyl-2-butene, a 6-bromo-1-hexene, a 5-bromo-2-methyl-2-pentene, etc.

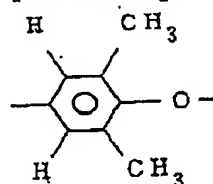
[0043]When a concrete example of alkynyl halide expressed with said general formula (4) is given, propargyl chloride, There are a propargyl bromide, propargyl iodide, a 4-bromo-1-butyne, 4-bromo-2-butyne, 5-bromo-1-pentyne, 5-bromo-2-pentyne, 1-iodo-2-pentyne, 1-iodo-3-hexyne, 6-bromo-1-hexyne, etc.

[0044]Only a kind can unite two or more sorts and can be used for these alkenyl halide and alkynyl

halide. Polyphenylene ether resin manufactured in accordance with this method comprises a unit expressed with two sorts thru/or three sorts of structural formulae as follows at least.

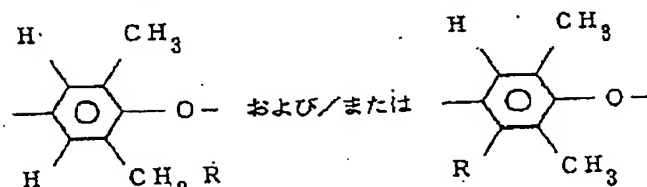
[0045]

[Formula 22]



[0046]

[Formula 23]

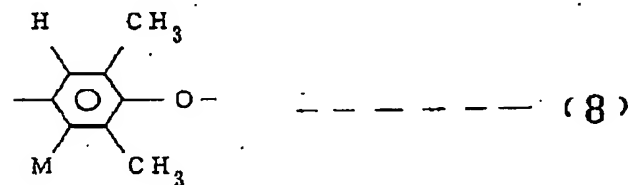


[0047][R expresses said alkenyl group (3') and/or an alkynyl group (4') among a formula.]

Furthermore, a unit of the next besides the above may be included.

[0048]

[Formula 24]



[0049][M expresses halogen among a formula.]The content of halogen originating in the above-mentioned general formula (8) is or more 0.30 or less % of the weight of range on the basis of this polyphenylene ether resin, and is or more 0.20 or less % of the weight of range more preferably. In the polyphenylene ether resin in which the unsaturation group used for this invention was introduced, halogen does not necessarily need to be contained. However, when especially halogen is chlorine and bromine, it is effective in the ability to give fire retardancy to the hardenability resin composition of this invention. When giving fire retardancy, the content of desirable halogen is 1 % of the weight or more. However, since the thermal stability of polyphenylene ether resin itself will fall if 30 % of the weight is exceeded, it is not desirable.

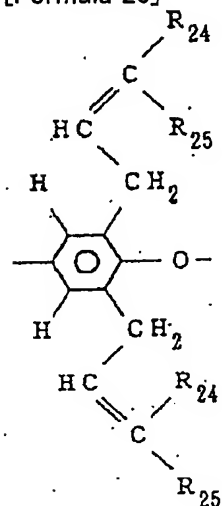
[0050]As a desirable example of polyphenylene ether resin in which an unsaturation group obtained by an above-mentioned method was introduced, resin described below, and an allyl star's picture, an allyl chloride, a propargyl bromide and resin that consists of a resultant of propargyl chloride can be mentioned. Namely, poly obtained by homopolymerization of 2,6-dimethylphenol (the 2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), A poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) polystyrene graft copolymer, A copolymer of 2,6-dimethylphenol and 2,3,6-trimethyl phenol, A copolymer of 2,6-dimethylphenol and 2,6-dimethyl-3-phenylphenol, Polyfunctional polyphenylene ether resin produced in 2,6-dimethylphenol by polymerizing under existence of polyfunctional phenolic compound Q-(H)_m (m is an integer of 1-6), For example, a copolymer including a general formula (5) which is indicated by JP,63-301222,A and JP,1-29748,A, and a unit of (6), For example, there are resin containing a unit of a general formula (5) and an end group of a general formula (7) which are indicated by JP,2-276823,A.

[0051]Resin which includes a repeating unit expressed with the following structural formulae as other examples of polyphenylene ether resin containing an unsaturation group used for a hardenability resin

composition of this invention can be mentioned.

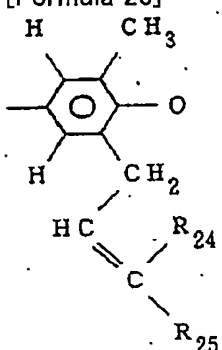
[0052]

[Formula 25]



[0053]

[Formula 26]



[0054] [R₂₄ and R₂₅ express hydrogen, an alkyl group, and a phenyl group independently respectively among a formula.] 2-allyl-6-methyl phenol which is indicated by the U.S. Pat. No. 3422062 gazette as a concrete example of these resin, . As [indicate / by the copolymer of 2,6-dimethylphenol, and the U.S. Pat. No. 3281393 gazette] The copolymer of 2,6-diallyl- 4-bromophenol and 2,6-dimethyl- 4-bromophenol, The copolymer of 2,6-JIPURE nil phenol which is indicated by JP,63-47733,B, and 2,6-dimethylphenol, Similarly The copolymer of 2,6-bis(2-butenyl)phenol and 2,6-dimethylphenol, Similarly The copolymer of 2,6-JISHINNA mill phenol and 2,6-dimethylphenol, The homopolymer of 2-prenyl 6-methyl phenol which is indicated by JP,58-27719,A, Similarly The copolymer of 2-prenyl 6-methyl phenol and 2,6-dimethylphenol, the same — the homopolymer of 2-(2-butenyl)-6-methyl phenol — the same — the copolymer of 2-(2-butenyl)-6-methyl phenol and 2,6-dimethylphenol — the same — the homopolymer of 2-cinnamyl 6-methyl phenol. Similarly the copolymer of 2-cinnamyl 6-methyl phenol and 2,6-dimethylphenol, etc. are mentioned.

[0055] Resin produced by changing into a vinyl group a poly (2,6-dimethyl- 1,4-phenylene ether) methyl group of the 2 or 6th place indicated by U.S. Pat. No. 4634742 gazette, Resin produced by introducing a vinyl group into the 3 or 5th place of same poly (2,6-dimethyl- 1,4-phenylene ether) phenyl group is also one of the desirable examples of polyphenylene ether resin containing an unsaturation group used for this invention.

[0056] less than more than 0.1 mol % 100 mol % when the range of a content of an unsaturation group of polyphenylene ether resin containing an unsaturation group used in this invention follows a definition of a following formula — less than more than 0.5 mol % 50 mol % is more preferably

preferred.

Content $= (\text{total number of mols of unsaturation group}) / (\text{total number of mols of phenyl group}) \times 100$ of an unsaturation group (mol %)

Since chemical-resistant improving after hardening will become insufficient if a content of this unsaturation group turns around 0.1-mol % in the bottom, it is not desirable. Conversely, since it will become very weak after hardening if 100-mol % is exceeded, it is not desirable.

[0057] Polyphenylene ether resin in which an unsaturation group used for the (a) ingredient of this invention was introduced, For example, JP,64-69628,A, JP,64-69629,A, In accordance with a method indicated by JP,1-113425,A and JP,1-113426,A, It can manufacture by carrying out the substitution reaction of the polyphenylene ether resin expressed with a general formula (1) by alkynyl halide expressed with alkenyl halide and/or a general formula (4) which are continuously metal-ized and expressed with a general formula (3) with an organic metal.

[0058] Although there is no restriction in particular about a molecular weight of polyphenylene ether resin in which an unsaturation group used in this invention was introduced and oligomer to the amount object of polymers can use it, What has viscosity number η_{sp}/C especially measured with 30 ** and 0.5 g/dl of chloroform fluid in the range of 0.1-1.0 can use it good. It is desirable still more preferred that there is 40 % of the weight or more, and quantity of polyphenylene ether resin in which an unsaturation group in a photopolymerization nature constituent was introduced is 50 % of the weight or more. If less than 40 % of the weight, desired alkali resistance and a lower dielectric constant will not be obtained.

[0059] As a compound which has at least two azido groups in a molecule of the (b) ingredient of this invention, 2,6-bis-(4'-azidobenzyl)-4-methylcyclohexanone, 4,4'-diazido CULCON, 1,3-bis-(4'-azide benzal)-acetone, 2,6-bis-(4'-azidobenzyl)-cyclohexanone, 4,4'-diazido stilbene 2,2'-disulfon acid, 1,3-bis-(4'-azide benzal)-2-propanone-2'-sulfonic acid, 1,3-bis(4'-azide benzal)-2 propanone-2,2'-disulfon acid, 1,3-bis-(4'-azide thinner MIRIDEN)-2-propanone, Azide compounds, such as 2,6-bis-(4'-azide benzal)-cyclohexanone 2,2'-disulfon acid and 2,6-bis-(4'-azide benzal)-methyl-cyclohexanone 2,2'-disulfon acid, are mentioned.

[0060] Loadings in a photopolymerization nature constituent of these azide compound are one to 20 weight section preferably 0.5 to 30 weight section. If there are few additions of an azide compound than 0.5 weight sections, after exposure is not hardened thoroughly, and a picture is not reproduced. If more than 30 weight sections, neither chemical resistance nor desirable dielectric characteristics are acquired. Other photoinitiators and a sensitizer may also be combined and used for a photopolymerization nature constituent of this invention. As an example of a photoinitiator and a sensitizer, benzophenone, benzyl dimethyl ketal, 2-benzyl-2-dimethylamino 1 -(4-morpholinophenyl)-The butanone- 1, benzoin, benzoin alkyl ether, Anthraquinone, a thioxan ton, a halogenation thioxan ton, dimethylamino benzoic ester, etc. are mentioned. It is necessary to use these photoinitiators and a sensitizer by 30 or less weight sections, and if it is mostly used from 30 weight sections, good chemical resistance will not be obtained.

[0061] In a photopolymerization nature constituent used for this invention, a compound which can polymerize by a general photopolymerization initiator can be used together. As an example, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, Phenoxytetraethylene glycol acrylate, 1,4-tetramethylen GURIKORUJI (meta) acrylate, 1,6-hexanediol (meta) acrylate, 1,4-cyclohexanediol (meta) acrylate, Octa propyleneglycol di(meth) acrylate, glycerol (meta) acrylate, 2-JI (P-hydroxyphenyl) pro pansy (meta) acrylate, Glycero RUTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Polyoxy propyl TORIMECHIRORUPURO pantry (meta) acrylate, Polyoxy ethyl TORIMECHIRORUPURO pantry (meta) acrylate, Dipentaerythritol penta (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Trimethylolpropane-triglycidyl-ether Tori (meta) acrylate, Acrylate compounds (meta), such as bisphenol A diglycidyl ETERUJI (meta) acrylate, styrene, alpha-methylstyrene, divinylbenzene, vinyl acetate, triallyl isocyanurate, There are triaryl cyanurate, diallyl phthalate, etc. and it can use combining one sort or two sorts or more out of these. Quantity of these unsaturated compounds contained in a photopolymerization nature constituent is 40 or less weight sections, and is 30 or less weight sections preferably.

[0062] It is possible one sort or to blend two or more sorts of thermosetting resin, such as thermoplastics, such as polyphenylene ether, or an epoxy resin, and phenol resin. In order to raise the thermal stability of a photopolymerization nature constituent, and preservation stability, it is a

desirable thing to make a photopolymerization nature constituent contain radical polymerization inhibitor. For example, p-methoxy phenol, hydroquinone, pyrogallol, Naphthylamine, tert-butylcatechol, a cuprous chloride, a nitrosophenyl HIDOROKISHIAMIN aluminum salt, There are 2,6-di-tert-butyl-P-cresol, 2,2'-methylene bis (4-ethyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-tert-butylphenol), etc.

[0063]Coloring substances, such as a color and paints, may be contained in a photopolymerization nature constituent indicated by this invention. For example, a Fuchsine, copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, There are an auramine base, a titanium white, titan yellow, the cull KOKISHIDO green S, Para Magenta, Crystal Violet, a Methyl Orange, Nile blue 2B, Victoria blue, malachite green, the basic blue 20, diamond green, etc.

[0064]In order to distinguish a photo-curing portion from an uncured part, a coloring system color in which it colors by optical exposure may be contained. As a coloring system color, combination of leuco dye and a halogenated compound is known well. As leuco dye, it is tris(4-dimethylamino 2-methylphenyl) methane, for example. [Leuco Crystal Violet] Tris(4-dimethylamino 2-methylphenyl) methane [Leuco malachite green] ** is mentioned. On the other hand as a halogenated compound, an amyl bromide, an isoamyl bromide, isobutylene bromide, Ethylene bromide and diphenylmethyl bromide, bromination benzal, a methylene bromide, There are tribromomethyl phenylsulfone, carbon tetrabromide, tris (2,3-dibromopropyl) phosphate, a trichloroacetamide, iodination amyl, iodination isobutyl, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(P-chlorophenyl)ethane, hexachloroethane, etc.

[0065]In said photopolymerization nature constituent, as a plasticizer, if needed Diethyl phthalate, Dibutyl phthalate, stearylacid butyl, p-methylsulfonamide, tetraethylene glycol wood ether, etc. may contain Aerosil (made by Japanese Aerosil) etc. as a thixotropic agent, and antimony pentoxide etc. may be contained as fire retardant.

[0066]Use can be presented with a photopolymerization nature constituent in this invention also in the state (dry film resist) where carried out spreading desiccation and the Mitsushige affinity layer was made to form on a base material also where it is presupposed with a solvent that it is liquefied (liquid resist). As a solvent used for solution mixing, dichloromethane, chloroform, Halogen system solvents and benzene, such as trichloroethylene, toluene, Aromatic system solvents, such as xylene, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Aprotic polar solvents, such as N-methyl pyrrolidone, N.N-dimethylformamide, dimethylacetamide, and dimethylsulfo KISADO, etc. are independent again, or it is used for which ketone solvent and a pan combining two or more sorts.

[0067]Although thickness of the Mitsushige affinity layer differs in a use, by 5-100 micrometers, preferably, it is 5-70 micrometers, and to it, resolution improves, so that it is thin to printed-circuit-board production. Film strength improves, so that it is thick. Next, when [which describes briefly a creation process of a printed-circuit board by a fully-additive process using a photopolymerization nature constituent indicated by this invention] using as liquid resist first, Stoving of the liquid resist of a photopolymerization nature constituent is coated and carried out with a screen printer, a roll coater, a curtain coating machine, a spray coater, etc. on an insulating substrate which has applied a catalyst for electroless deposition, and it is considered as a substrate for image formation. When using as a dry film resist, after exfoliating a protective film if needed first, heat crimping of the photopolymerization nature constituent layer is carried out to the insulating-substrate surface which has applied a catalyst for electroless deposition, it is laminated on it, and it is considered as a substrate for image formation.

[0068]Next, image exposure is carried out to a substrate for image formation by active light through a mask film. Next, when a support film is on the Mitsushige affinity layer, except for this, development removal of the unexposed part is continuously carried out with developing solvents, such as 1,1,1-trichloroethane or dichloromethane, toluene, and xylene. Next, after pretreating electroless deposition and activating a catalyst, electroless deposition is performed at 70 ** for 20 hours, and a copper conductor is formed.

[0069]

[Example]Although an example shows an embodiment concretely below, this does not restrict this invention.

[0070]

[Example 1] 14% of an average substitutional rate, $\text{etasp/C}=0.62$ (0.5 g/dl 30 **) The allyl group substitution polyphenylene ether of chloroform fluid was compounded from poly (the 2,6-dimethyl- 1,

4-phenylene ether) of etasp/C=0.56 in accordance with the publicly known method indicated by JP,64-69629,A.

[0071]The above-mentioned allyl group substitution polyphenylene ether 3g and 0.5 g of 2,6-bis-4-azidobenzyl-4-methylcyclohexanone were added to the chloroform 25g, and it stirred at the room temperature for 1 hour. The above-mentioned solution was applied by knife edge after ** on the copper-clad laminate sheet which carried out counter etching, with the air forced oven, it dried for 2 minutes and 80 ** of 20-micrometer-thick films were obtained.

[0072]The substrate in which this photopolymerization nature resin film was formed was exposed with the light exposure of 1J from on the test pattern mask with the ultrahigh pressure mercury lamp exposure machine (oak company make HMW-201KB). Spray development of the substrate after exposure was carried out for 20 seconds by 1,1,1-trichloroethane, and a 100-micrometer line was obtained. Exterior change was not seen although this hardened material was immersed at the room temperature into the methylene chloride for 24 hours.

[0073]When the dielectric constant of this hardened material and the dielectric dissipation factor were measured at 1 MHz, they were the dielectric constant 2.8 and dielectric dissipation factor 2×10^{-3} .

[0074]

[Example 2] The allyl group substitution polyphenylene ether 3g used in Example 1, 0.5 g of 2,6-bis-4-azidobenzyl-4-methylcyclohexanone, and 0.5 g of benzophenone, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1(Ciba-Geigy make brand name: IRGACURE 369)0.5g was added to the chloroform 25g, and it stirred at the room temperature for 1 hour.

[0075]When this solution was applied on the substrate by the same method as Example 1 and image formation was performed, a 100-micrometer good picture was formed. Exterior change was not seen although this hardened material was immersed at the room temperature into the methylene chloride for 24 hours.

[0076]

[Example 3] The allyl group substitution polyphenylene ether 3g used in Example 1, 0.5 g of 2,6-bis-4-azidobenzyl-4-methylcyclohexanone, and 0.5 g of benzophenone, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1(Ciba-Geigy make brand name: IRGACURE 369)0.5g and the diallyl phthalate 0.5g were added to the chloroform 25g, and it stirred at the room temperature for 1 hour.

[0077]When this solution was applied on the substrate by the same method as Example 1 and image formation was performed, a 100-micrometer good picture was formed. Exterior change was not seen although this hardened material was immersed at the room temperature into the methylene chloride for 25 hours.

[0078]

[Example 4] the allyl group substitution polyphenylene ether 3g and 4 used in Example 1, and 4-diazido CULCON (made in Sinko Research Institute.) brand-name: --- A-013 0.5g and the 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)- the butanone- 1 (the Ciba-Geigy make.) Brand name: IRGACURE 369 0.5g, 0.5 g of diallyl phthalate, and 0.01 g of diamond green were added to the chloroform 25g, and it stirred at the room temperature for 1 hour.

[0079]When this solution was applied on the substrate by the same method as Example 1 and image formation was performed, a 100-micrometer good picture was formed. Exterior change was not seen although this hardened material was immersed at the room temperature into the methylene chloride for 24 hours.

[0080]

[Comparative example 1] 3 g of polymethyl methacrylate resin (the Asahi Chemical make, a brand name: DERUPETTO 70N), and 1.5 g of diallyl phthalate, 0.5 g of 2,6-bis-4-azidobenzyl-4-methylcyclohexanone, and 0.5 g of benzophenone, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)- The butanone- 1 (the Ciba-Geigy make, a brand name: IRGACURE 369) was added to the chloroform 25g, and it stirred at the room temperature for 1 hour.

[0081]When this solution was applied on the substrate by the same method as Example 1 and image formation was performed, a 300-micrometer picture was formed. When this hardened material is immersed at a room temperature into a methylene chloride for 1 hour, the hardening layer swelled and it has dissolved in part. When the dielectric constant of this hardened material and the dielectric dissipation factor were measured at 1 MHz, they were the dielectric constant 3.8 and dielectric

dissipation factor 5×10^{-3} .

[0082]

[Example 5] The solution shown in Example 1 was prepared, the catalyst for non-electrolytic copper plating (brand name: product made from AT-105:Kamimura industry) was applied to the glass epoxy group board which carried out spreading desiccation by the same method as Example 1, image formation was performed, and the substrate for evaluation was obtained. This substrate for evaluation was processed with the pretreatment liquid (brand name: product made from AL-106:Kamimura industry) of electroless deposition, and after activating a catalyst, radio solution coppering was performed at 70 °C for 20 hours. The presentation of electroless plating liquid is as follows.

[0083]

Pure water 72 Liter UM-C (brand name: product made from the Kamimura industry) 9 g UM-A (g)
3.6 g UM-D (g) 4.5 g UM-B (g) 0.72 g 35% formalin By a 0.36 g plating solution automatic management device, liquid composition is kept constant.

[0084] The state of after-plating resist was observed and electroless plating liquid tolerance was judged by the following valuation bases. As a result, it was the rank 1.

rank 1: completely unusual — carrying out — 2 : the copper line time — three with permeance: 4 as which the float of resist is regarded in the copper line case : 5 as which peeling of resist is regarded in the copper line case : Resist has separated thoroughly. [0085]

[Comparative example 2] The solution shown in the comparative example 1 was prepared, it applied by the same method as Example 5, image formation was performed, and electroless plating liquid tolerance was judged. As a result, it was the rank 5.

[0086]

[Effect of the Invention] The new photopolymerization nature constituent indicated by this invention has image formation nature good for not doing thermally damaging in a substrate, shows the plating solution tolerance outstanding in especially the electroless deposition process to it, and is useful as resist for printed-circuit-board production. It excels also in heat resistance and solvent resistance, and is usable also as a solder mask and an interlayer insulation film.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-19129

(43)公開日 平成 6 年(1994) 1 月28日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/008			
	7/004	5 1 2		
	7/038	5 0 1		
H 0 5 K	3/18	D 7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-171126	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 6 月29日	(72)発明者	阿部 公博 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	池田 章彦 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	片寄 照雄 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 新規な光重合性組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b) 分子中に少なくとも2つのアジド基を持つ化合物を含んでなる光重合性組成物。

【効果】 本発明の光重合性組成物は、基板に熱的損傷を与えずに良好な画像形成性を有し、特に無電解メッキ工程において優れたメッキ液耐性を示し、印刷回路板作製用レジストとして有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b) 分子中に少なくとも2つのアジド基を持つ化合物を含んでなる光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

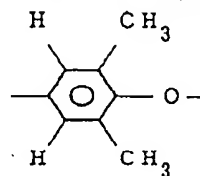
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光重合性組成物に関し、さらに詳しくいえばプリント回路基板材料および表面保護膜、層間絶縁膜材料に用いられ、特に耐アルカリ性、耐薬品性、耐熱性に優れ、低誘電率材料を与える光重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、プリント基板の製造方法としては、次の3つのものに大別される。即ち、銅張積層板上に形成されたレジスト像を保護膜として、エッチング等により所定の回路を形成していくサブトラクティブ法、絶縁基板上にレジスト像を形成し、無電解銅メッキを行い所定の回路を形成していくフルアディティブ法、および両者の中間的手法であるセミアディティブ法である。これらの中で、現在はサブトラクティブ法が主流をなしているが、配線の高密度化、高信頼性の要求が高まり、さらに高アスペクト比ホール、小径ホール等のスルーホールメッキが難しいという欠点を有し、さらに製造工程が長く複雑であることからフルアディティブ法、セミアディティブ法が注目されてきている。一方、各々の方法に応じて多種多様の光硬化レジスト材料が開発されてきており、印刷回路基板製造用として様々な特性が要求されている。これら諸特性としては、感度、解像力といったリソグラフィ特性はもとより、耐アルカリ性、耐薬品性、永久レジスト特性が重要な課題となっている。

【0003】従来、アディティブ法プロセスに用いられる光硬化性レジストは十分な性能を有しておらず、無電解メッキ中にレジスト像の基板からの浮き、剥がれが生じたり、メッキ後の長時間の保存安定性が無く、クラックや絶縁性の低下が生じたりする問題があり使用に耐えられるものではなかった。これらの問題に対処するために、特開平2-264257号公報においては、不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂と光重合性化合物からなる光硬化性組成物が開示されているが、光照射時の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂同志によ



【0010】Qはmが1のとき水素原子を表わし、mが2以上のときは1分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノール化合

* する架橋が十分でなく、耐アルカリ性、耐薬品性、を十分には引き出せていない。

【0004】一方、ソルダーレジストなどの表面保護膜や層間絶縁膜は熱硬化による基板への損傷が品質の低下の原因となり、問題となっていた。更にまた、エポキシ樹脂などでは、低誘電率が得られず性能向上の妨げとなっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、アディティブ法による製造工程においては、耐アルカリ性、耐薬品性に優れた、耐熱性の良い、光硬化性レジストが求められている。また、ソルダーレジスト等の、永久保護膜としては、加熱硬化により基板に損傷を与えずに耐熱性、耐薬品性、誘電特性の良好なるものが求められている。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、熱的損傷を与えずに、優れた耐アルカリ性、耐薬品性、耐熱性、低誘電率を有する光重合性組成物を見だし、本発明に至った。すなわち、本発明は(a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b) 分子中に少なくとも2つのアジド基を持つ化合物を含んでなる光重合性組成物である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂は、特開平4-8805号公報に開示されているように、ポリフェニレンエーテル類に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む官能基を導入したものである。

【0008】その好適な例としては、例えば次の一般式(1)で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(3)のアルケニルハライドおよび/または一般式(4)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



【式中、mは1～6の整数であり、Jは次式(2)で表わされる単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり、

【0009】

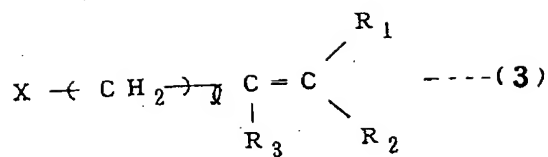
【化1】



物の残基を表わす。]

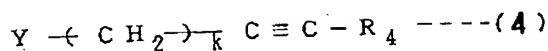
【0011】

【化2】



【0012】

【化3】

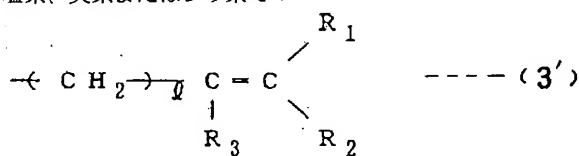


【0013】(式中、l、kは各々独立に1~4の整数であり、X、Yは各々独立に塩素、臭素またはヨウ素で*

*あり、R₁ ~ R₄は各々独立に水素、メチル基またはエチル基である。)Xおよび/またはY、下記(3')及び(4')式のアルケニル基および/またはアルキニル基がそれぞれ共有的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合している樹脂を挙げることができる。

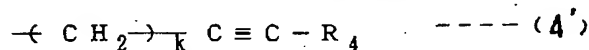
【0014】

【化4】



【0015】

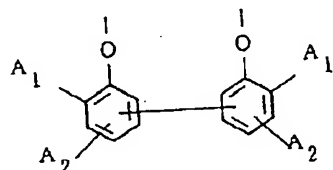
※ ※ 【化5】



【0016】一般式(1)のポリフェニレンエーテル樹脂について説明すると、Qの代表的な例としては、次の4種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

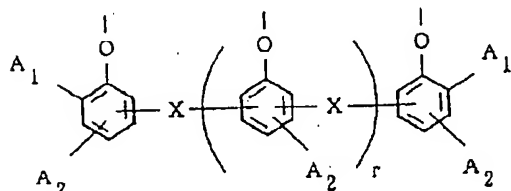
【0017】

【化6】



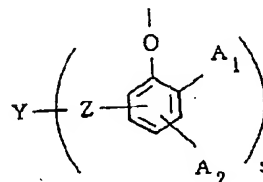
【0018】

【化7】



【0019】

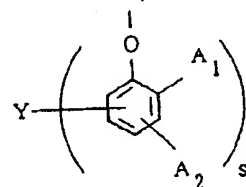
【化8】



30

【0020】

【化9】

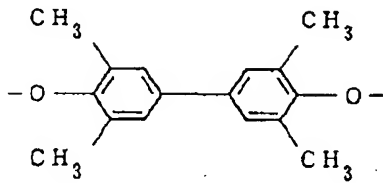


40

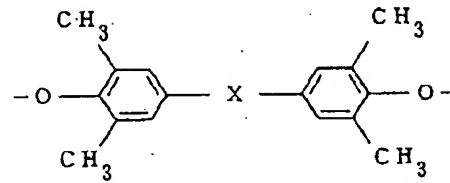
【0021】(式中、A₁、A₂は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし、Yは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表わし、Zは酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わしA₁と直接結合した2つのフェニル基、A₂とX、A₂とY、A₂とZの結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、rは0~

50

4、sは2～6の整数を表わす。] 具体例として、
 【0022】
 【化10】

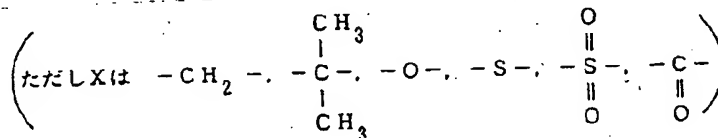
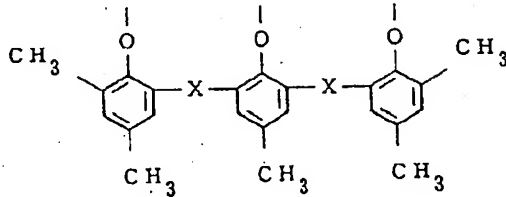


*【0023】
 【化11】

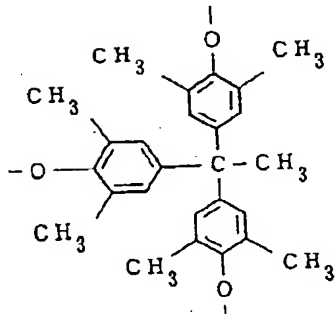


【0024】

*10 【化12】



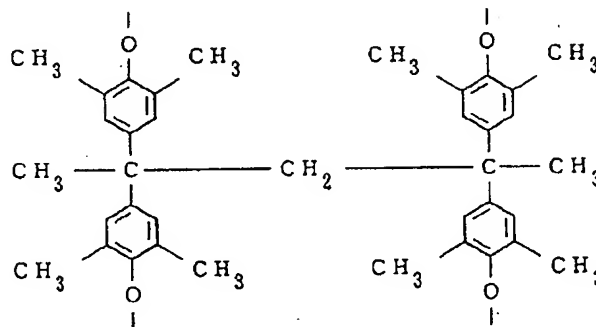
【0025】
 【化13】



※【0026】
 【化14】

30

※



【0027】等がある。一般式(1)中のJで表わされるポリフェニレンエーテル鎖中には、該ポリフェニレンエーテル樹脂の耐熱性、熱安定性を低下させない限り

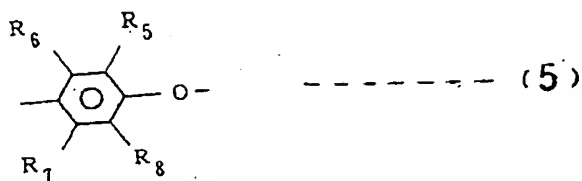
において以下(i)～(iv)に述べる単位または末端基のうち一種または二種以上が含まれていてもよい。

【0028】(i)次の一般式(5)で表わされる単位

であって一般式(2)以外のもの、
【0029】

*【化15】

*

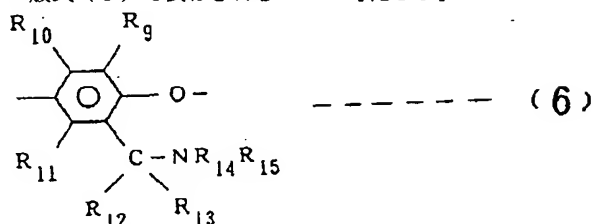


【0030】〔式中、 $R_5 \sim R_8$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。〕(ii)次の一般式(6)で表わされる※

※単位、

【0031】

【化16】

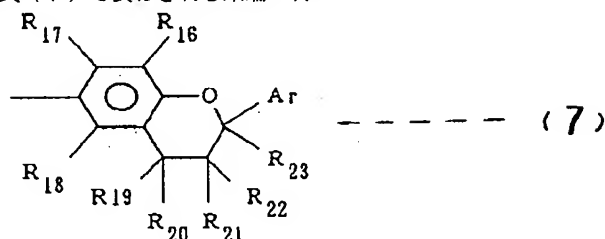


【0032】〔式中、 $R_9 \sim R_{15}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 R_{14} 、 R_{15} が同時に水素であることはない。〕(iii)次の一般式(7)で表わされる末端★

20★基、

【0033】

【化17】

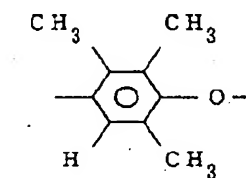


【0034】〔式中、 $R_{16} \sim R_{20}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 R_{21} 、 R_{22} は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基を表わし、Arはアリール基、置換アリール基を表わす。〕(iv)上記式(2)および一般式(5)～(7)の単位または末端基に対し、スチレン、メタクリル酸メチルなどの不飽和結合を持つ重合性モノマーをグラフト重合させて得られる単位または末端基。

【0035】一般式(5)の単位的具体例としては、

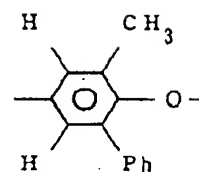
【0036】

【化18】



【0037】

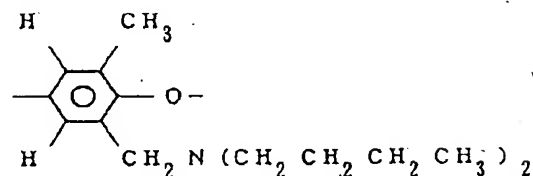
【化19】



【0038】等が挙げられる。一般式(6)の単位的具体例としては、

【0039】

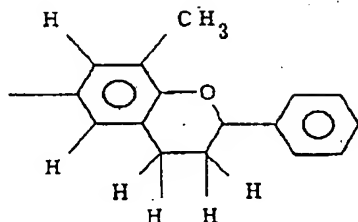
【化20】



【0040】等が挙げられる。一般式(7)の末端基の具体例としては、

【0041】

【化21】



【0042】等が挙げられる。次に、前記一般式(3)で表わされるアルケニルハライドの具体的な例を挙げると、アリルクロライド、アリルブロマイド、アリルアイオダイド、4-ブロモ-1-ブテン、トランス-および/またはシス-1-ブロモ-2-ブテン、トランス-および/またはシス-1-クロロ-2-ブテン、1-クロロ-2-メチル-2-ブテン、5-ブロモ-1-ペンテン、4-ブロモ-2-メチル-2-ブテン、6-ブロモ-1-ヘキセン、5-ブロモ-2-メチル-2-ペンテン等がある。

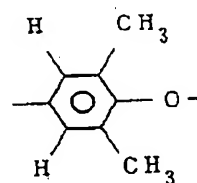
10

*【0043】また、前記一般式(4)で表わされるアルキニルハライドの具体的な例を挙げるとプロパルギルクロライド、プロパルギルブロマイド、プロパルギルアイオダイド、4-ブロモ-1-ブチン、4-ブロモ-2-ブチン、5-ブロモ-1-ペンチン、5-ブロモ-2-ペンチン、1-ヨード-2-ペンチン、1-ヨード-3-ヘキシニ、6-ブロモ-1-ヘキシニ等がある。

【0044】これらのアルケニルハライドおよびアルキニルハライドは、一種のみあるいは二種以上をあわせて用いることができる。本方法に従って製造されるポリフェニレンエーテル樹脂は、少なくとも次の2種ないし3種の構造式で表わされる単位より構成される。

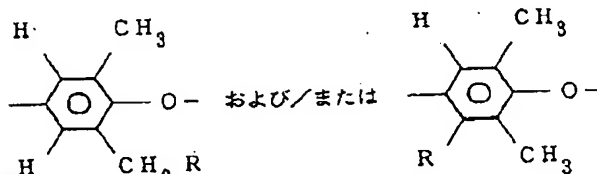
【0045】

【化22】



【0046】

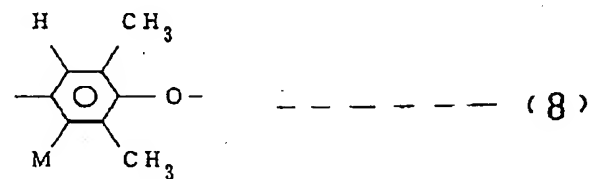
【化23】



【0047】〔式中、Rは前記アルケニル基(3')および/またはアルキニル基(4')を表わす。〕さらに上記の他、次の単位を含むこともある。

*【0048】

【化24】



【0049】〔式中、Mはハロゲンを表わす。〕上記一般式(8)に由来するハロゲンの含量は、該ポリフェニレンエーテル樹脂を基準として0以上30重量%以下の範囲であり、より好ましくは0以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかしながらハロゲンが特に塩素、臭素である場合には、本発明の硬化性樹脂組成物に難燃性を付与できるという効果がある。難燃性を付与する場合好ましいハロゲンの含量は1重量%以上である。しかし30重量%を越えるとポリフェニレンエーテル樹脂自体の熱安定性が低下するので好ましくない。

40

【0050】上記の方法で得られる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、以下に述べる樹脂とアリルブロマイド、アリルクロライド、プロパルギルブロマイド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂を挙げることができる。すなわち、2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,6-ジメチル-3-フェニルフェノールの共重合体、2,6-

50

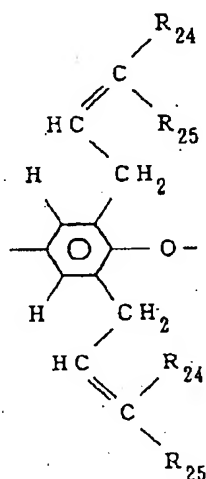
11

ジメチルフェノールを多官能性フェノール化合物Q-(H)。(mは1~6の整数)の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-301222号公報、特開平1-29748号公報に開示されているような一般式(5)および(6)の単位を含む共重合体、例えば特開平2-276823号公報に開示されているような一般式(5)の単位および一般式(7)の末端基を含む樹脂等がある。

【0051】本発明の硬化性樹脂組成物に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の他の例としては、次のような構造式で表わされる繰り返し単位を含む樹脂を挙げることができる。

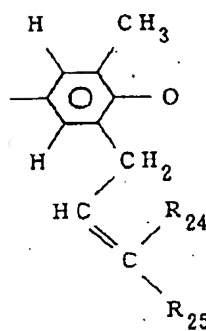
【0052】

【化25】



【0053】

【化26】



【0054】〔式中、R₂₄、R₂₅は各々独立に水素、アルキル基、フェニル基を表わす。〕これらの樹脂の具体的な例としては、米国特許第3422062号公報に開示されているような2-アリル-6-メチルフェノールと、2,6-ジメチルフェノールの共重合体、米国特許第3281393号公報に開示されているような、2、

12

6-ジアリル-4-ブロモフェノールと2,6-ジメチル-4-ブロモフェノールの共重合体、特公昭63-47733号公報に開示されているような2,6-ジブレンルフェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2,6-ビス(2-ブテニル)フェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2,6-ジシナミルフェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合体、特開昭58-27719号公報に開示されているような2-ブレンル-6-メチルフェノールの単独重合体、同じく2-ブレンル-6-メチルフェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2-(2-ブテニル)-6-メチルフェノールの単独重合体、同じく2-(2-ブテニル)-6-メチルフェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく2-シナミル-6-メチルフェノールの単独重合体、同じく2-シナミル-6-メチルフェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合体等が挙げられる。

【0055】また米国特許第4634742号公報に開示されたポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の2,6位のメチル基をビニル基に変換して得られる樹脂、同じくポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のフェニル基の3,5位にビニル基を導入して得られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例の一つである。

【0056】本発明において用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の含量の範囲は、次式の定義に従った場合の0.1モル%以上100モル%以下、より好ましくは0.5モル%以上50モル%以下が好適である。

不飽和基の含量 = (不飽和基の全モル数) / (フェニル基の全モル数) × 100 (モル%)

この不飽和基の含量が0.1モル%を下まわると硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。逆に100モル%を越えると硬化後において非常に脆くなるので好ましくない。

【0057】本発明の(a)成分に用いられている不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば特開昭64-69628号公報、特開昭64-69629号公報、特開平1-113425号公報、特開平1-113426号公報に開示された方法にしたがい、一般式(1)で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂を有機金属でメタル化し、続いて一般式(3)で表わされるアルケニルハライドおよび/または一般式(4)で表わされるアルキニルハライドで置換反応することにより製造することができる。

【0058】また、本発明において用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については特に制限はなく、オリゴマーから高分子量体まで使用できるが、特に30℃、0.5g/dlのクロロホ

ルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.1~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。光重合性組成物中の不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の量は、40重量%以上あることが好ましく、更に好ましくは50重量%以上である。40重量%より少なければ所望の耐アルカリ性、低誘電率が得られない。

【0059】本発明の(b)成分の分子中に少なくとも2つのアジド基をもつ化合物としては、2,6-ビス-4-アジドベンジリデン-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドカルコン、1,3-ビス-(4'-アジドベンザル)-アセトン、2,6-ビス-4-アジドベンジリデン-シクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス-(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス-(4'-アジドシンナミリデン)-2-プロパノン、2,6-ビス-(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸、2,6-ビス-(4'-アジドベンザル)-メチルシクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸などのアジド化合物が挙げられる。

【0060】これらアジド化合物の光重合性組成物中の配合量は、0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部である。アジド化合物の添加量が0.5重量部より少なくは露光後も完全に硬化せず、画像が再現されない。また30重量部より多くては、耐薬品性や好ましい誘電特性が得られない。本発明の光重合性組成物にはその他の光開始剤、増感剤も組み合わせて使用しても良い。光開始剤、増感剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、アンスラキノン、チオキサントン、ハロゲン化チオキサントン、ジメチルアミノ安息香酸エステルなどが挙げられる。これらの光開始剤、増感剤は30重量部以下で使用する必要があり、30重量部より多く使用すると良好な耐薬品性が得られない。

【0061】本発明に用いられる光重合性組成物には、一般的な光重合開始剤によって重合可能な化合物を併用することができる。具体例としては2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、1,4-テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオール(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、2-ジ(P-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ

(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、などの(メタ)アクリレート化合物やスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート等があり、これらの中から1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。光重合性組成物に含有されるこれら不飽和化合物の量は40重量部以下であり、好ましくは30重量部以下である。

【0062】ポリフェニレンエーテルなどの熱可塑性樹脂、あるいはエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を1種または2種以上配合することが可能である。光重合性組成物の熱安定性、保存安定性を向上させるため、光重合性組成物にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、2,6-ジ-tert-ブチル-P-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。

【0063】本発明により開示された光重合性組成物には、染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。例えばフクシン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、チタンホワイト、チタニエロー、カルコキシドグリーンS、バラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ペイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等がある。

【0064】また光硬化部分を未硬化部分と区別するために、光照射により発色する発色系染料を含有してもよい。発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えば、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン〔ロイコクリスタルバイオレット〕、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン〔ロイコマラカイトグリーン〕等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、4臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-

トリクロロ-2, 2-ビス (P-クロロフェニル) エタン、ヘキサクロロエタン、等がある。

【0065】また前記光重合性組成物には、必要に応じて可塑剤としてジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアрил酸ブチル、p-メチルスルホンアミド、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等、チキソトロピー剤としてアエロジル（日本アエロジル社製）等、難燃剤として五酸化アンチモン等を含有してもよい。

【0066】本発明における光重合性組成物は、溶剤により液状とした状態（液状レジスト）でも、また支持体上に塗布乾燥し光重合性層を形成させた状態（ドライフィルムレジスト）でも使用に供する事ができる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、などのハロゲン系溶媒やベンゼン、トルエン、キシレン、などの芳香族系溶媒やアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、などのケトン系溶媒、さらにまたN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサド、などの非プロトン性極性溶媒などが単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0067】光重合性層の厚みは用途において異なるが、印刷回路板作製用には5~100 μ m、好ましくは、5~70 μ mであり、薄いほど解像力は向上する。また、厚いほど膜強度が向上する。次に、本発明で開示された光重合性組成物を用いたフルアディティブ法による印刷回路板の作成工程を簡単に述べるまず液状レジストとして用いる場合は、スクリーン印刷機、ロールコーター、カーテンコーター、スプレーコーター等により、無電解メッキ用触媒を塗布してある絶縁基板上に光重合性組成物の液状レジストをコーティングして加熱乾燥し、画像形成用基板とする。ドライフィルムレジストとして用いる場合は、まず必要に応じて保護フィルムを剥離した後、光重合性組成物層を無電解メッキ用触媒を塗布してある絶縁基板表面に加熱圧着し積層し、画像形成用基板とする。

【0068】次に画像形成用基板にマスクフィルムを通して活性光により画像露光する。次に光重合性層上に支持フィルムがある場合にはこれを除き、続いて1, 1, 1-トリクロロエタン、またはジクロロメタン、トルエン、キシレン等の現像溶剤で未露光部を現像除去する。次に無電解メッキの前処理を行い、触媒を活性化した後、無電解メッキを70℃で20時間行い、銅の導体を形成する。

【0069】

【実施例】以下に実施例により具体的に実施態様を示すが、これにより本発明を制限するものではない。

【0070】

【実施例1】平均置換率14%、 $\eta_{sp}/C=0.62$

(30℃、0.5g/dl、クロロホルム溶液)のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを特開昭64-69629号公報に開示された公知の方法に従って $\eta_{sp}/C=0.56$ のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)より合成した。

【0071】上記アリル基置換ポリフェニレンエーテル3gと2, 6-ビス-4-アジドベンジリデン-4-メチルシクロヘキサノン0.5gをクロロホルム25gに加え、室温で1時間攪拌した。その後、整面した銅張り積層板上に上記溶液をナイフエッジにより塗布し、熱風乾燥器で80℃、2分乾燥し厚さ20 μ mのフィルムを得た。

【0072】この光重合性樹脂フィルムを形成した基板を超高圧水銀灯露光機（オーク社製HMW-201KB）でテストパターンマスク上から1Jの露光量で露光した。露光後の基板を1, 1, 1-トリクロロエタンで20秒間スプレー現像し、100 μ mのラインが得られた。この硬化物を塩化メチレン中に室温で、24時間浸漬したが外観上変化は見られなかった。

【0073】またこの硬化物の誘電率、誘電正接を1MHzで測定したところ、誘電率2.8、誘電正接 2×10^{-3} であった。

【0074】

【実施例2】実施例1で用いたアリル基置換ポリフェニレンエーテル3gと2, 6-ビス-4-アジドベンジリデン-4-メチルシクロヘキサノン0.5gとベンゾフェノン0.5g、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（チバガイギー社製、商標名：イルガキュア-369）0.5gをクロロホルム25gに加え、室温で1時間攪拌した。

【0075】この溶液を、実施例1と同様の方法で基板上に塗布し、画像形成を行ったところ、100 μ mの良好な画像が形成された。この硬化物を塩化メチレン中に室温で、24時間浸漬したが外観上変化は見られなかった。

【0076】

【実施例3】実施例1で用いたアリル基置換ポリフェニレンエーテル3gと2, 6-ビス-4-アジドベンジリデン-4-メチルシクロヘキサノン0.5gとベンゾフェノン0.5g、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（チバガイギー社製、商標名：イルガキュア-369）0.5gとジアリルフタレート0.5gをクロロホルム25gに加え、室温で1時間攪拌した。

【0077】この溶液を、実施例1と同様の方法で基板上に塗布し、画像形成を行ったところ、100 μ mの良好な画像が形成された。この硬化物を塩化メチレン中に室温で、25時間浸漬したが外観上変化は見られなかった。

【0078】

【実施例4】実施例1で用いたアリル基置換ポリフェニレンエーテル3gと4,4-ジアジドカルコン（シンコー技研製、商標名：A-013）0.5gと2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1（チバガイギー社製、商標名：イルガキュア-369）0.5gとフタル酸ジアリル0.5g、ダイヤモンドグリーン0.01gをクロロホルム25gに加え、室温で1時間攪拌した。

【0079】この溶液を、実施例1と同様の方法で基板上に塗布し、画像形成を行ったところ、100μmの良好な画像が形成された。この硬化物を塩化メチレン中に室温で、24時間浸漬したが外観上変化は見られなかった。

【0080】

【比較例1】ポリメチルメタクリレート樹脂（旭化成製、商標名：デルベツト70N）3gとフタル酸ジアリル1.5g、2,6-ビス-4-アジドベンジリデン-4-メチルシクロヘキサノン0.5gとベンゾフェノン0.5g、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-

純水

UM-C（商標名：上村工業製）

UM-A（"）

UM-D（"）

UM-B（"）

35%ホルマリン

メッキ液自動管理装置により、液組成は一定に保たれる。

【0084】メッキ後レジストの状態を観察し、以下の評価基準で無電解メッキ液耐性を判定した。その結果ラ

ンク1： 全く異常なし

2： 銅ライン際に、浸込み有り

3： 銅ライン際に、レジストの浮きが見られる

4： 銅ライン際に、レジストの剥がれが見られる

5： レジストが完全に剥がれている

【0085】

*（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1（チバガイギー社製、商標名：イルガキュア-369）をクロロホルム25gに加え、室温で1時間攪拌した。

【0081】この溶液を、実施例1と同様の方法で基板上に塗布し、画像形成を行ったところ、300μmの画像が形成された。この硬化物を塩化メチレン中に室温で、1時間浸漬したところ、硬化膜が膨潤し一部溶解してしまった。またこの硬化物の誘電率、誘電正接を1MHzで測定したところ、誘電率3.8、誘電正接 5×10^{-3} であった。

【0082】

【実施例5】実施例1に示す溶液を調製し、無電解銅メッキ用触媒（商標名：AT-105；上村工業製）を塗布乾燥したガラス-エポキシ基板に、実施例1と同様の方法で塗布し、画像形成を行い、評価用基板を得た。この評価用基板を無電解メッキの前処理液（商標名：AL-106；上村工業製）で処理し、触媒を活性化した後70℃で20時間無電解銅メッキを行った。無電解メッキ液の組成は、次の通りである。

【0083】

72	リットル
9	"
3.6	"
4.5	"
0.72	"
0.36	"

【比較例2】比較例1に示す溶液を調製し、実施例5と同様の方法で塗布し、画像形成を行い、無電解メッキ液耐性を判定した。その結果ランク5であった。

【0086】

【発明の効果】本発明に開示された新規な光重合性組成物は、基板に熱的損傷を与えずに良好な画像形成性を有し、特に無電解メッキ工程において優れたメッキ液耐性を示し、印刷回路板作製用レジストとして有用である。耐熱性、耐溶剤性にも優れ、ソルダーマスク、層間絶縁膜としても使用可能である。